



TITLE:

量子固体I(講義ノート)

AUTHOR(S):

長岡, 洋介

CITATION:

長岡, 洋介. 量子固体I(講義ノート). 物性研究 1979, 31(4): 229-240

ISSUE DATE:

1979-01-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/89744>

RIGHT:

 講義ノート

量子固体 I^{*}

京大・基研 長岡 洋介

§ 1. 量子固体とはなにか

“量子固体” (quantum solid) とは、量子効果の大きい固体である。

“普通の固体” では、固体を構成している原子は、低温ではポテンシャルエネルギー最小の平衡位置にほぼ静止していると見てよい。原子の位置のこの平衡点からの外れは微小振動＝調和振動になる。古典統計力学が成り立つ場合でも、この原子の運動を調和振動として取扱いえない場合があるから、このような固体は“古典固体” (classical solid) と呼ぶよりも“調和固体” (harmonic solid) と呼ぶべきであろう。もちろん、調和固体でも量子効果を全く無視できるわけではない。よく知られているように、低温における固体の比熱 ($\propto T^3$) を説明するには、格子振動を量子論的に取扱わなければならない。 $T = 0$ においても、原子は平衡点に完全に静止することはできず、0点振動を行う（不確定性原理）。しかし、この0点振動の振巾は原子間隔に比べて非常に小さいのが普通であり、固体の基底状態は第0近似的にはポテンシャルエネルギー最小によって古典的に決られていると見ることができる。

量子固体とは、基底状態についてこのような描像が成り立たない固体である。原子間力のポテンシャルの強さを ε ，原子間隔を a ，原子の位置の平衡点からの外れを x とし、原子を平衡点に止めておこうとするポテンシャル $V(x)$ は、ほぼ

$$V(x) \sim \varepsilon (x/a)^2 \quad (1 \cdot 1)$$

で与えられると見てよい。原子の質量を M とすれば、 $V(x)$ の中で行う原子の調和振動の固有振動数 ω は

$$\omega \sim \frac{1}{a} \sqrt{\frac{\varepsilon}{M}} \quad (1 \cdot 2)$$

*) 京都大学，筑波大学，神戸大学における大学院講義のためのノートに，筆者自身が補筆して作成した。

長岡洋介

したがって、0点振動の振巾 δ は $V(\delta) \sim \hbar\omega$ の関係から

$$\delta \sim a \left(\frac{\hbar^2}{M \epsilon a^2} \right)^{1/4} \quad (1 \cdot 3)$$

となる。すなわち、相互作用が弱いほど、また質量が小さいほど原子は動き易く、0点振動は大きくなる。 $\hbar^2/M\epsilon a^2 \sim 1$ となるような固体があれば、0点振動の振巾は原子間隔と同程度になり、原子が平衡点に静止しているという描像は全く許されない。これが量子固体である。量子固体では、0点振動が大きいので、(1・1)で仮定したような調和ポテンシャルの近似は正しくない。つまり、量子固体は $T = 0$ においても本質的に非調和的な固体なのである。

普通の固体では、各原子の波動関数は平衡点の付近に狭く局在しているので、隣りあう2原子の波動関数の重なりは非常に小さい。したがって、その2原子が互に位置を交換する確率は無視できる。各原子は各格子点にいつまでも局在していると見なしてよいわけで粒子の量子統計性（ボース粒子かフェルミ粒子か）に気をつかう必要は全くないのである。他方、量子固体では $\delta \sim a$ であるから、隣りあう2原子の波動関数の重なりは小さくなく、したがって粒子が入れかわる確率も無視できないことになる。すなわち、量子固体においては、原子は一つの格子点に局在しておらず、互に入れかわりながら結晶全体に広がっているのである。そうすると、原子の量子統計性、ボース粒子かフェルミ粒子かの違いは固体の性質に重要な意味を持ってくる。

以上をまとめると、量子固体の特徴はつぎの点にある。

- 1) 基底状態における0点振動が大きく、したがって非調和効果が大きい。
- 2) 原子は格子点に局在しておらず、したがって量子統計効果が現れる。

量子固体と見なされる現実の物質はHeの固体である。Heは不活性ガスであるから、原子間力が弱く、しかもその中ではもっとも軽い物質であって、もっとも大きい量子効果が期待できる。（次節で見るように、 H_2 分子の方が質量は小さいが、2原子分子であるために分子間力が強く、量子効果はHeより小さくなる。）しかも、幸運なことには、Heには2種の安定な同位元素 ^3He と ^4He とがあるから、われわれはフェルミ粒子（ ^3He ）とボース粒子（ ^4He ）の量子固体を手にすることができるのである。ほかに、高圧下の金属水素とか、核物質の固体とか、理論的にはいろいろ候補者はあるが、まだ実験できる対象にはなっていない。したがって、以下の議論は主として固体Heを

対象にしている。表題が固体 He ではなくて量子固体であるのは、固体 He のすべてを論ずるのではなくて、その量子固体としての側面に注目するためであると理解していただきたい。

§ 2. 対応状態の原理と He の相図

不活性ガスの原子間力は簡単な 2 体力のポテンシャルで与えられる。原子が近づき 2 原子の電子の波動関数が重なる距離になると、電子の pauli 原理に由来する強い斥力が働く。距離が遠いときには、原子内の電子の分極のゆらぎによる弱い引力、すなわちポテンシャルが r^{-6} (r は原子間距離) に比例する van der Waals が働く。両者をまとめて簡単に

$$V(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2 \cdot 1)$$

(Lennard-Jones ポテンシャル) で表すことが多い*。 σ はほぼ原子の直径を与え、 ϵ は van der Waals 力の強さの目安である (図 1)。

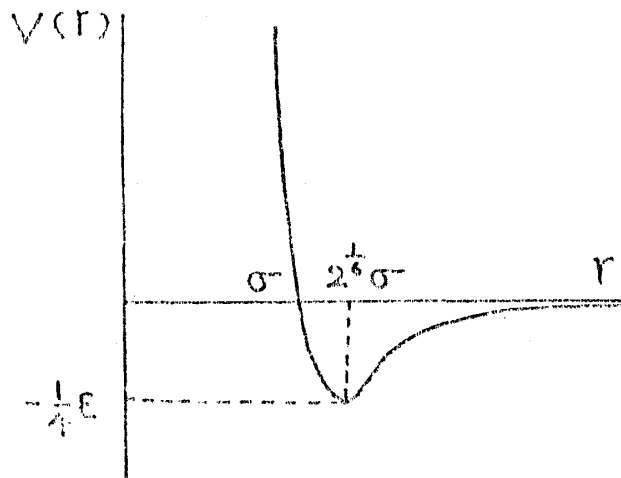


図 1. 不活性ガスの原子間力ポテンシャル

パラメータ ϵ , σ は高温における気体の状態方程式から決めることができる。種々の元素の ϵ と σ の値を表 1 に示した。この表には H_2 と $H\uparrow$ も載せてある。 H_2 は 2 原子分子だから相互作用は分子のむきにもよるわけだが、むきについて平均すれば、ほぼ (2・

*) 定量的にもっとよいポテンシャルも知られている¹⁾。

表 1. 不活性ガスのパラメータ

物質	$M(\text{amu})$	$\epsilon(\text{K})$	$\sigma(\text{\AA})$	η
H \uparrow	1.008	6.46	3.69	0.547
^3He	3.016	10.22	2.556	0.2409
^4He	4.003	10.22	2.556	0.1815
H $_2$	2.016	37.0	2.92	0.0763
Ne	20.18	35.6	2.74	0.0085
A	39.95	120.0	3.41	0.00088

1) のようなポテンシャルで相互作用していると考えてよい。H \uparrow というのは電子のスピンを揃えた水素原子の気体である*。原子・分子の大きさはどれでもあまり変わらないが、相互作用は電子の分極に由来するから電子数が多いほど強い。H $_2$ 分子は細長いから電子数は少くとも大きい分極が可能で、それだけ相互作用も強い。

原子の質量を M とすれば、このような粒子の多体系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2M} + \sum_{i < j} V(r_{ij}), \quad r_{ij} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \quad (2 \cdot 2)$$

で与えられる。固体内の伝導電子のようにイオンの周期場があるわけではないし、核子系のようにスピンの依存する強い力が働くわけでもなく、この系は多体系としてはもっとも単純な系であると言える。

量子効果を考察する前に、もし量子効果が無視できるとしたらどういうことになるかを考えてみよう。この系の古典統計力学による状態和は

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \prod_i d\mathbf{p}_i \int_{\mathbf{r}_i \in V} \cdots \int_{\mathbf{r}_i \in V} \prod_i d\mathbf{r}_i \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \right] \\ &= \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \Omega_N \end{aligned} \quad (2 \cdot 3)$$

*) H原子はもちろん不安定で、結合してH $_2$ 分子になる。しかし、電子のスピンを一方向に揃えておけば、スピンのsingletになっているH $_2$ 分子には結合できないから、単原子の気体が安定に存在するだろうというのである。実験を試みようとしている人たちがいるが、まだ成功したという話は聞かない。強磁場をかけておいたとしても、スピンを反転させる摂動が容器の壁などに存在すれば、結合エネルギーの方がゼーマンエネルギーよりはるかに大きいから、2原子は簡単に結合して大きいエネルギーを放出することになる。たいへんに難しくて危険な実験である。

$$\Omega_N = \frac{1}{N!} \int \cdots \int_{r_i \in V} \Pi d\mathbf{r}_i \exp \left\{ -\frac{\varepsilon}{k_B T} \sum_{i>j} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\} \quad (2 \cdot 4)$$

と与えられる。これから状態方程式は

$$p = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln \Omega_N \quad (2 \cdot 5)$$

(2・4)で積分変数を \mathbf{r}_i から \mathbf{r}_i/σ に変換すると、(2・4)、(2・5)式の形から状態方程式は reduce した温度、体積、圧力

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon}, \quad v^* = \frac{V}{N\sigma^3}, \quad p^* = \frac{p\sigma^3}{\varepsilon} \quad (2 \cdot 6)$$

の間の関係として

$$p^* = f(v^*, T^*) \quad (2 \cdot 7)$$

の形になり、パラメータは消えて関数 f はすべての不活性ガスに共通なものになる。したがって、臨界点や三重点も reduce した量で表せばすべての不活性ガスについて同じにならなければならない。これが古典統計に基づく対応状態の原理である。

したがって、量子効果が重要になってくるときには、それはまずこの古典的な対応状態の原理からの外れとして現れるであろう²⁾。

低温、高密度になると、原子の運動はまわりの原子の斥力に妨げられて、原子の直径 σ と同程度の広がり領域に局在するようになる。この空間的な局在と同時に運動量の不確定が増大し、量子論的な運動エネルギーが増す。不確定性原理によって、運動量の不確定は \hbar/σ の程度、それに伴う運動エネルギーは

$$\text{K. E.} \sim \frac{1}{2M} \left(\frac{\hbar}{\sigma} \right)^2$$

の程度である。これがポテンシャルエネルギーに比べて無視し得るならば、量子効果は小さいと見てよい。そこで、パラメータ η を

$$\frac{\text{K. E.}}{\text{P. E.}} \sim \eta \equiv \frac{\hbar^2}{M\varepsilon\sigma^2} \quad (2 \cdot 8)$$

によって導入する。形式的に言えば、ハミルトニアンにプランク定数は \hbar^2/M という形

で入るから、 \hbar^2/M , ϵ , σ の組合せで得られる無次元量を求めれば η が得られる。 η に関して、

$$\begin{cases} \eta \ll 1 & \rightarrow \text{量子効果が小} \\ \eta \sim 1 & \rightarrow \text{量子効果が小} \end{cases}$$

η が大きいほど量子効果は大きいということになる。各物質の η の値を表 1 に示した。 $\text{H}\uparrow$ は He よりもさらに量子効果の大きい物質である。

量子効果を考慮すると状態方程式は η にも依存し、一般にフェルミ粒子かボース粒子かにもよることになる。これが量子論的な対応状態の原理である。同じ η を持つ何種類かの物質があれば、それを実験的に確かめることができるはずであるが、残念ながらそのような物質はない。そこで、 η の値による状態方程式の変化を系統的に調べてみる。その代表として臨界点 T_c^* 、三重点 T_t^* の η 依存性を見たのが図 2 である。

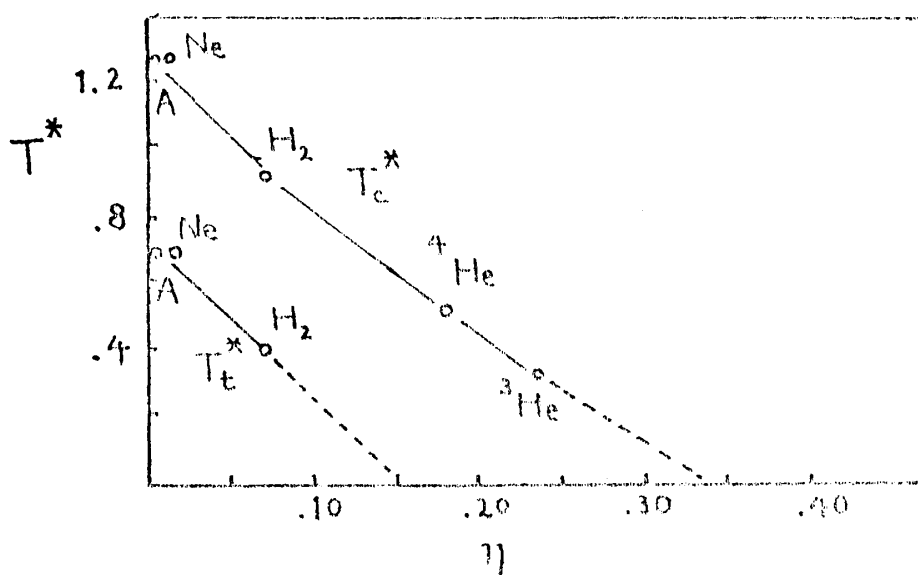


図 2. 不活性ガスの臨界温度 T_c^* 、三重点 T_t^* の η 依存性

この図から気付くことを挙げると：

- 1) A, Ne では $\eta \ll 1$ で、 T_c^* , T_t^* はほとんど等しく、古典的対応状態の原理が成立している。
- 2) H_2 では T_c^* , T_t^* とも減少し、外れが見えはじめる。
- 3) ^4He , ^3He では T_c^* はさらに減少し、三重点は消える。

4) 外挿すると $H\uparrow$ では T_c^* も 0 になり, 臨界点も存在しないらしい。 $H\uparrow$ は液化しない物質だということになる。

He では三重点が存在しない。これは, 低圧では絶対 0 度まで固化が起らないことを意味する。He の相図を見てみよう (図 3, 図 4)。これは概念図であるが表 2 に図中の代表的な点の温度, 圧力を示した³⁾。 ^3He は $T \lesssim 2.6 \text{ mK}$ で超流動状態になるが,

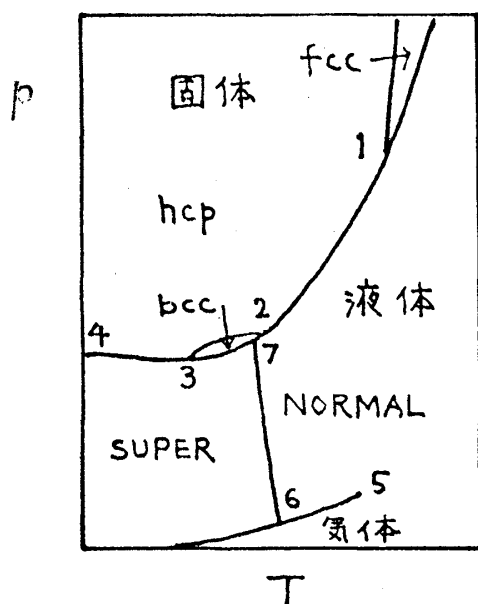


図 3. ^4He の相図

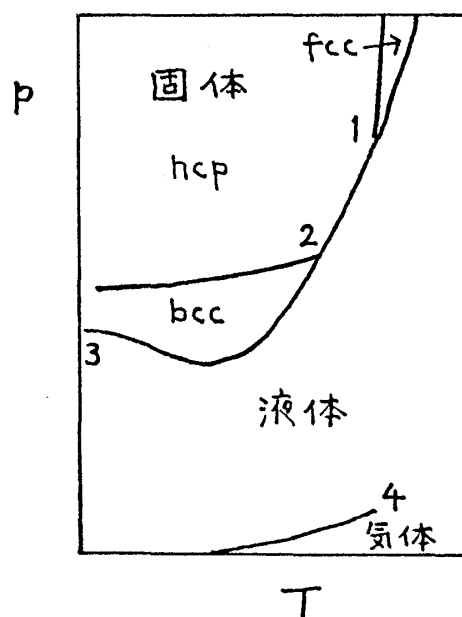


図 4. ^3He の相図

表 2. He の相図の代表点の P , T

^4He	$p(\text{atm})$	$T(\text{K})$	^3He	$p(\text{atm})$	$T(\text{K})$
1	1050	14.91	1	1608	17.78
2	29.67	1.773	2	135.44	3.138
3	25.93	1.437	3	34.7	0
4	24.97	0	4	1.148	3.324
5	2.259	5.199			
6	0.0497	2.172			
7	29.74	1.763			

この図のスケールでは書き込むことができないから, 図には示していない。比較のため他の不活性ガスの相図 (概念図) を図 5 に示した。比べてみて, He の相図が如何に特異であるかは一目瞭然であろう。特徴の二, 三を挙げれば:

長岡洋介

1) 低圧では $T \rightarrow 0$ まで固体にならない。固体にするには ^4He では $p \sim 25 \text{ atm}$, ^3He では $p \sim 35 \text{ atm}$ の外圧を必要とする。

2) 低圧領域の固相で bcc 相が現れる。

3) 低温領域で融解曲線がねている。 ($dp_m/dT \sim 0$)

2) については次節で触れる。3) はなにを意味するか? 融解曲線については, 熱力学から導かれる Clapeyron-Clasius の関係

$$\frac{dp_m}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (2 \cdot 9)$$

$$\Delta S = S_L - S_S, \Delta V = V_L - V_S$$

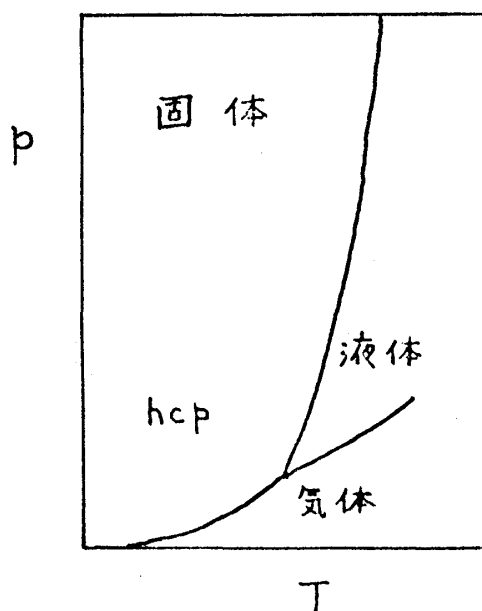


図 5. He 以外の不活性ガスの相図

が成り立つ。 S, V はエントロピーと体積, 添字の S, L は固相と液相を示す。一般に, 固相・液相間で体積変化はあまり大きくない。それに対し, エントロピーは固相では原子が規則的に配列しており, 液相では乱雑に運動しているので, $S_S < S_L$ でその差は大きい。したがって, (2・9) の右辺は大きくなり, 融解曲線は立つのが普通である。他の不活性ガスの場合には確かにそのような特徴が見られ, He でも高温領域ではそうになっている。これに反し, He の低温領域で $dp_m/dT \sim 0$ であるのは $\Delta S \sim 0$, したがって $S_L \sim S_S$ であることを意味している。すなわち, 低温の液相は固相と同程度に秩序のある, エントロピーの小さな液相なのである。この領域の液相が, 量子液体と呼ばれる量子効果の大きい液相である。

§ 3. 古典液体の固化と ^4He の固化

はじめに, 古典液体はどのようにして固化するかを見よう。Alder は計算機実験によって剛体球の古典多体系の状態方程式を調べ, それが図 6 のようになることを示した。これは明らかに固体-液体の相転移が起っていることを示している。(Alder 転移)⁴⁾ 転移点における固相, 液相の体積 V_S, V_L は, 粒子が close packed したときの体積 V_0 として

$$\frac{V_S}{V_0} = 1.36, \quad \frac{V_L}{V_0} = 1.50 \quad (3 \cdot 1)$$

であった。

この結果は、固体とはポテンシャルエネルギー最小の平衡位置に原子が配列したものであるという素朴な常識(?)を破るものである。剛体球の系では、完全な close packed にならない限り、ポテンシャルエネルギー最小の位置など存在しないからである。

それでは何が起っているのでしょうか。古典統計力学では、平衡状態は(2・4)の Ω_N = 最大で与えられる。剛体球の場合、

$$V(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & r_{ij} < \sigma \\ 0 & r_{ij} > \sigma \end{cases} \quad (3 \cdot 2)$$

だから

$$\exp \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_{i>j} V(r_{ij}) \right] = \begin{cases} 0 & \text{いずれかの } i, j \text{ で } r_{ij} < \sigma \text{ の場合} \\ 1 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3 \cdot 3)$$

となる。したがって、 Ω_N は $N!$ の因子を除いて $3N$ 次元空間で粒子が動きまわることのできる領域の体積を意味している。容器の体積 V が減少すると、粒子の配置が乱雑であれば、粒子はかえって動きまわりにくい。粒子が規則的に配列すれば、各粒子はそれぞれの格子点のまわりだけは自由に動きうるから、 Ω_N はこの場合の方がむしろ大きくなる。計算機実験の結果はこういうことを意味しているのであろう。つまり、固体ができるために基本的に重要なのは粒子間の hard core 的な斥力であり、引力は単に系全体を圧縮するのに役立っているだけだということになる。引力が足りなければ、外から圧力を加えて圧縮すれば固体になるのである。このような固体は全く非調和的であって、各原子は平衡点のまわりで微小振動しているのではなくて、周囲の原子の hard core が

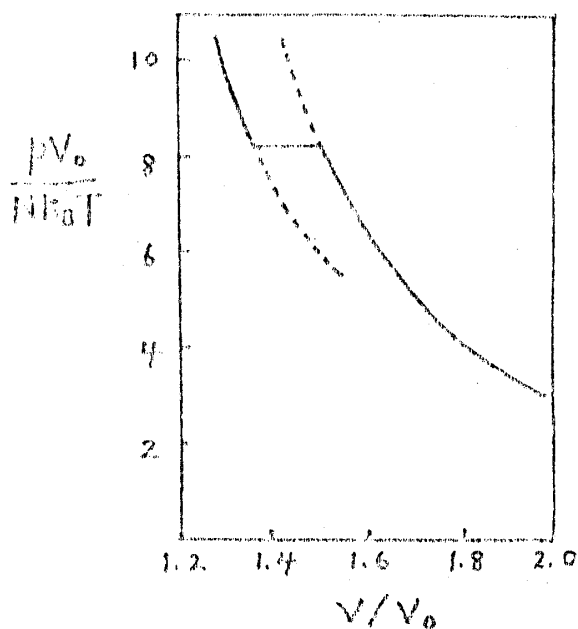


図 6. 計算機実験による剛体球古典系の状態方程式

長岡洋介

作る壁の中を自由に動きまわっているのである。

以上は古典系の話である。量子効果の強い系の問題とは全く関係のないことだと思うかも知れない。しかし、実は $T = 0$ における剛体球のボース粒子系の問題はこれと密接な関係がある。ボース粒子系の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ は粒子の位置の交換に対して対称でなければならない。すなわち、

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3 \cdot 4)$$

波動関数に node があれば、それだけ運動エネルギーが増大するから、基底状態の波動関数は node を持たない。したがって、位相を適当に選んで $\Psi \geq 0$ とすることができる。

また、剛体球の系では、ポテンシャルエネルギーが無限大になる $r_{ij} < \sigma$ の領域では $\Psi = 0$ でなければならない。結局、剛体球のボース粒子系の基底状態の波動関数は

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \begin{cases} = 0 & \text{いずれかの } i, j \text{ で } r_{ij} < \sigma \text{ の場合} \\ \sim 1 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3 \cdot 5)$$

のような形になる。規格化はしていない。(3・5)で ~ 1 はもちろん近似である。

(3・5)は古典液体における(3・3)と非常によく似ている。しかし、この量子系の基底状態が固体であるか液体であるかを決めているのは、“ $\mathcal{Q}_N = \text{最大}$ ”ではなくて、“エネルギー E_0 (剛体球の系では運動エネルギーに等しい) = 最小”である。粒子の基底状態の運動エネルギーは、自由に動きまわりうる体積が減少すれば高くなる。体積 V の立方体の箱に入った1粒子の場合で言えば

$$E_0 = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2MV^{2/3}} \quad (3 \cdot 6)$$

である。多粒子系の場合でも、 E_0 は \mathcal{Q}_N が小さくなるほど高くなるであろう。古典系で固体になる方が \mathcal{Q}_N が大きくなるという場合があるのであれば、ボース粒子の量子系でも固体になる方が E_0 が低いという事が起ると予想される。剛体球のボース粒子系もこのようにして固化することになるのである。引力がない分は外から圧縮すればよい。

もちろん、 E_0 が単純に \mathcal{Q}_N だけの関数だと考えるわけにはいかない。単純な箱の中の1粒子の問題でも、体積 V は同じでも箱の形が変れば E_0 も変ってくる。多粒子系の場合でも、固体と液体とでは当然“箱”の形が違っているはずであるから、量子系が古

典系と同じ所で相転移を起すとは期待できないであろう。 ^4He における実験値は $T \sim 0$ で

$$V_S = 21.2 \text{ cm}^3/\text{mole}, \quad V_L = 23.25 \text{ cm}^3/\text{mole} \quad (3 \cdot 7)$$

である。 ^4He を $\sigma = 2.556 \text{ \AA}$ (表 1) の剛体球と見なすと, $V_0 = 7 \text{ cm}^3/\text{mole}$ であり, $V_S/V_0, V_L/V_0$ は Alder の値とは全く外れている。ところが, $V_0^* = 15.5 \text{ cm}^3/\text{mole}$ という量を定義すると, $V_S/V_0^*, V_L/V_0^*$ は Alder の値とほとんど一致する。つまり, $V_S : V_L$ の比は, ^4He の実験値が剛体球の古典系の計算機実験の結果と一致しているのである⁵⁾。

この一致が偶然であるのか, それとも深い意味を持つのか, よく分らない。(どなたか教えていただけないでしょうか?) しかし, このことは ^4He の固化に関して剛体球的描像が第 0 近似としては成り立っていることを示唆しているように思われる。そうであるとすれば, ^4He の固体においては, Alder の固体と同じように, 各原子がまわりの原子の hard core で囲まれた箱の中を自由に動きまわっているのであろう。 ^3He でも事情は同じであると思われる。

このような描像に立てば, 低圧の固相での bcc 相の存在は自然である。相互作用のポテンシャルエネルギーを得しよと思えば, 最隣接原子の数を増す方がよく, hcp なり fcc なりの close packed 構造が有利である。しかし, 運動エネルギーの損をしないことが重要なのであれば, 各原子が自由に動きまわりうる領域が広いほどよく, それには隙き間の多い bcc 構造が有利となるのである。

参 考 文 献

(ここには主として総合報告的な文献のみをあげた。詳しい文献リストはこれらの文献に載っている。)

1) 不活性ガスの原子間力については, 例えば,

M. L. Klein, J. A. Venables 編: Rare Gas Solids, vol 1. chap 2~4. (Academic Press, 1976).

2) 量子論的な対応状態の原理について,

L. H. Nosanow, J. Low Temp. Phys. 26 (1977), 613.

長岡洋介

3) この図と表は下記の解説からの孫引きである。

平井章・水崎隆雄：「NMR法による固体ヘリウムの融解現象の研究」，日本物理学会誌，30巻(1975)，540．

4) Alder 転移については，

B. J. Alder and W. G. Hoover: “Numerical Statistical Mechanics” (Temperley, Rowlinson, Rushbrooke 編: Physics of Simple Liquids, chap 4; North-Holland, 1968).

5) 戸田盛和，物性研究 26 No. 2 (1976年5月)，B 3．